

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平9-500605

(43)公表日 平成9年(1997)1月21日

(51)Int.Cl.⁹
C 0 4 B 22/08
// C 0 4 B 103:12
103:14

識別記号 庁内整理番号
2102-4G

F I
C 0 4 B 22/08

A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 34 頁)

(21)出願番号 特願平7-505604
(86)(22)出願日 平成6年(1994)6月20日
(85)翻訳文提出日 平成8年(1996)1月29日
(86)国際出願番号 PCT/FR94/00744
(87)国際公開番号 WO95/04007
(87)国際公開日 平成7年(1995)2月9日
(31)優先権主張番号 93/09582
(32)優先日 1993年7月29日
(33)優先権主張国 フランス (FR)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), BR, CA, CN, FI, J P, NO, US

(71)出願人 ラファルジュ コッペ (エス. アー.)
フランス共和国, エフ-75116 パリ, リ
ュ デ ベル フウイユ, 61
(72)発明者 レチュレ, フィリップ
フランス共和国, エフ-69100 ヴィユー
ルパンヌ, リュ コラン 47, アパルトモ
ン 8439
(72)発明者 シャブユイ, ジャック
フランス共和国, エフ-38290 フロント
ナ, シュマン ドゥ シャラメル (番地な
し)
(74)代理人 弁理士 太田 恵一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリカ系水硬性結合剤のための凝固および硬化促進剤

(57)【要約】

シリカ系水硬性結合剤の凝固および硬化促進剤において、a) 常温常圧条件の下で、水和によって、次いでシリカ系水硬性結合剤の水懸濁液の摩砕によって得られ；b) 懸濁粒子は薬剤が下記の試験要求条件を満たすほど細かく：水100ml中に促進剤10グラム（乾燥重量）を含む、20℃の、沈殿標本内の水懸濁液は、2日後の沈殿物の高さが初期高さの50%以上でなければならない；c) 水懸濁液の形である：ことを特徴とする促進剤。

【特許請求の範囲】

1. シリカ系水硬性結合剤の凝固および硬化促進剤において、
 - a. 常温常圧条件の下で、水和によって、次いで水性シリカ系水硬性結合剤の懸濁の摩砕によって得られ；
 - b. 懸濁粒子は薬剤が下記の試験に合格するほど細かい：

水100ml中に促進剤10グラム（乾燥重量）を含む、20℃の、沈殿標本内の水性懸濁は、2日後の沈殿物の高さが少なくとも初期高さの50%でなければならない；
 - c. 水性懸濁液の形である：ことを特徴とする促進剤。
2. 請求項1に記載の薬剤において、薬剤の水性懸濁液が重量で5%から75%の固体含有率を有することを特徴とする薬剤。
3. 請求項2に記載の薬剤において、薬剤の水性懸濁液が重量で5%から55%の固体含有率を有することを特徴とする薬剤。
4. 請求項3に記載の薬剤において、薬剤の水性懸濁液が重量で7.5%から45%の固体含有率を有することを特徴とする薬剤。
5. 請求項4に記載の薬剤において、薬剤の水性懸濁液が重量で10%から35%の固体含有率を有することを特徴とする薬剤。
6. 前記請求項のいずれか一つに記載の薬剤において、上述の試験(b)の使用条件の下で得られる沈殿の高さが2日後に少なくとも初期高さの60%であることを特徴とする薬剤。
7. 請求項6に記載の薬剤において、沈殿の高さが2日後に少なくとも初期高さの70%であることを特徴とする薬剤。
8. 請求項7に記載の薬剤において、沈殿の高さが2日後に少なくとも初期高さの80%であることを特徴とする薬剤。
9. 前記請求項のいずれか一つに記載の薬剤において、人工ポルトランドセメントから得られることを特徴とする薬剤。
10. 前記請求項のいずれか一つに記載の薬剤において、より多くの珪酸カル

シウム水和物を形成する目的で薬剤に反応性シリカが添加されることを特徴とする薬剤。

11. 前記請求項のいずれか一つに記載の薬剤において、遊離消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が部分的に、または完全に炭酸化によって除去されていることを特徴とする薬剤。

12. 前記請求項のいずれか一つに記載の薬剤において、アルカリ金属塩またはアルカリ土金属元素、カルボン酸塩（蟻酸塩、酢酸塩またはプロピオン酸塩）またはトリエタノールアミンなどの従来の凝固、硬化促進剤をはじめとする添加剤を含有することを特徴とする薬剤。

13. 前記請求項のいずれか一つに記載の薬剤において、アルカリ金属塩またはアルカリ土金属元素、カルボン酸塩（蟻酸塩、酢酸塩またはプロピオン酸塩）またはトリエタノールアミンなどの従来の凝固、硬化促進剤をはじめとする添加剤とともに使用されることを特徴とする薬剤。

14. 前記請求項のいずれか一つに記載の薬剤において、高い固体含有率を得るために分散剤などの添加剤を含有することを特徴とする薬剤。

15. 前記請求項のいずれか一つに記載の薬剤において、分散剤などの添加剤とともに使用されることを特徴とする薬剤。

16. 凝固と硬化が請求項1から15のいずれかによる薬剤によって促進されている、シリカ系水硬性結合剤を含有するグラウト、モルタルおよびコンクリート。

17. 請求項16に記載のグラウト、モルタルおよびコンクリートにおいて、凝固、硬化促進剤（シリカ系水硬性結合剤の全質量に対する乾燥薬剤の質量で表した）を0.1から10%（含む）含有することを特徴とするグラウト、モルタルおよびコンクリート。

18. 請求項1から15のいずれか一つに記載の薬剤のスプレーコンクリートへの使用。

19. 請求項18に記載の使用において、薬剤がシリカ系水硬性結合剤の全質量に対する乾燥薬剤の質量で表されたとき、1から10%（含む）の比率で使用さ

れることを特徴とする使用。

20. 請求項1から15のいずれか一つに記載の薬剤の迅速な型枠除去への使用。

21. 請求項1から15のいずれか一つに記載の薬剤の低温気象コンクリート打ちへの使用。

22. 請求項1から15のいずれか一つに記載の薬剤のコーティングへの使用。

23. 請求項1から15のいずれか一つに記載の薬剤の構成部品の予備成形への使用。

24. 請求項20から23に記載の使用において、薬剤がシリカ系水硬性結合剤の質量に対する乾燥薬剤の質量で表されたとき、0.1から5%（含む）の比率で使用されることを特徴とする使用。

25. 請求項24に記載の使用において、薬剤が0.5%から2%（含む）の比率で使用されることを特徴とする使用。

【発明の詳細な説明】**シリカ系水硬性結合剤のための凝固および硬化促進剤**

本発明は常温常圧条件の下でシリカ系水硬性結合剤の凝固および硬化を促進する新規薬剤に関するものである。

本明細書において、常温常圧条件とは90℃を越えず、大抵の場合は80℃未満の温度と大気圧程度の圧力を意味するものとする。

シリカ系水硬性結合剤を元にした混合物の固化時間を短縮することは、低温気象でのコンクリート打ち、迅速な離型または型枠除去、プレハブユニットの製造、密封、防水、スプレーコンクリート、建物正面のコーティング、などの作業には特に重要な条件である。

水硬性結合剤を元にした混合物の固化は多少なりとも重なり合う2段階に分けられることが知られている、その第1段階は「凝固」と呼ばれ、第2段階は「硬化」と呼ばれ、まとめた過程は固化とされている。凝固はビカー凝固テストを用いて測定され、硬化は初期力学強度によって決定される。

セメントの凝固は水がシリカ系水硬性結合剤に取り込まれた結果であり、それが不可逆性の結晶形成反応である、無水無機酸化物の水和によって、混練物を濃密にし、「固化」させる結晶の噛み合いを引き起こす。この強化は、非常に急激なこともあり、凝固の開始を特徴づけている。凝固は発熱を伴い、外部から熱が加わることによって加速される（例えば、プレキャストコンクリートの蒸気硬化）。凝固開始時間は水との混合による混練物形成と顕著な強化の間の経過時間であり、純粋混練物についてはE N規格196-3、モルタルについてはN F規格P15-431によれば、混練物内に差し込まれたビカー針が底に届かなくなるときに対応する。純粋セメント混練物の凝固開始時間はその標準特性の1つの構成要素である。例えば、グレート35と45のポルトランドセメントの20℃での凝固開始時間は1時間30分を越え、同じ条件で、グレート55とH P（高性能）のポルトランドセメントでは1時間超である。凝固終了時間はビカー針が純粋混練物またはモルタルにもはや差し込めないときに対応する。

凝固現象に続いて硬化が起きる：凝固の終わりにはまだ低かった強度は、硬化

を通じて増加するが、最初は急激に、次いで次第に緩やかに増加する。セメントは28日後にその硬化の5分の4を終えたものと見なされるが、硬化はその後さらに数ヶ月間継続する。

凝固に続く硬化のおかげで、結合剤とそれとともに製造された構造構成要素は所望の用途に対応し、結合剤と骨材の選択、ならびに製造法に依存する特性を獲得する。

固化時間短縮は、熱処理、薬剤添加、または水硬性結合剤の適合性を高めること、など様々な方法で実現することができる。

シリカ系水硬性結合剤の凝固と硬化を加速することのできる多くの化学化合物が周知である。

最も効果的で、最もよく知られている促進剤は塩化カルシウムである。しかしながら、この促進剤をグラウト、モルタルおよびコンクリートの調製に使用することは、1979年4月修正、1977年10月D.T.U. 第21.4号によって：

- ・塩化物イオンによる鋼鉄の腐食の恐れ、
- ・塩素の過剰による、またはグラウト、モルタルまたはコンクリートの耐久性に影響するかもしれない使用による、たとえわずかであっても、孔が増加する恐れ、を抑えるために規制されている。

* D.T.U.は統一技術文書を意味する（建築法と技術の規則を示す）

従って、 CaCl_2 の使用は金属強化剤で強化した全てのコンクリートで厳しく制限されている。しかしながら、予備成形の場合のように、経済的製造が求められる場合はいつでも、 CaCl_2 はやはり非強化コンクリートの促進剤として最も広く使用されている。

塩素を用いない混合剤は、反対に、一部の強化された品目（大抵の場合は、型硬化コンクリート）および型枠付きコンクリート用のものである。

非塩素化混合剤としては、アルカリ塩基（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウム、および珪酸ナトリウムまたは珪酸カリウム）、アルカリ金属、または硝酸またはカルボン酸アルカリ土金属 (alkaline-earth metal nitrates and carboxylates) が使用できる。これらは、

乾燥ベースで、セメントの重量の0.5から2%の間の用量で使用される。これらは全体として次のような作業に推奨される：低温気象でのコンクリート打ち、迅速な離型または型枠除去、密封、防水、場合によってスプレーコンクリートおよび水中工事。

さらに、混合の間に、適切な結晶種をその中に取り込むことによってグラウト、モルタルおよびコンクリートの硬化を促進することも提案された。

理論的取り組みの第1の論文で (Annales de l'Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Publics, February 1956, No. 98, pages 137 to 138, by Messrs Duriez and Lézy)、結晶種によって硬化の促進、ならびに人工ポルトランドセメントなどの水硬性結合剤を含むセメント混練物およびモルタルの7日目の平均力学強度を増加させることが可能になることが示唆された。

実験面では、使用される種はセメント 1 kgあたり250cm³の水を含む純粋セメント混練物の水和によって得られた。これらの混練物はできるだけ高い湿度で、20℃で24時間保管され、次いで同じ20℃、50℃と100℃で7日間水没させた；次いで摩砕した塊を換気オープンの中に、5日間、50℃で保管した。最後に、乾燥した塊をセメントの粒度、即ち最大80ミクロンに摩砕し、種の添加は、混合に用いたセメントの重量の2%から10%の比で実施した。

製品によっては、著者らが希望する結果は必ずしも得られなかった。例えば、A P Cから製造した種の7日目の力学強度は対照群で得られたものと同じ程度か、それより低かった。

この論文が発表された少し後に（1956年6月）、本願出願人は人工ポルトランドセメント A P C を含む水硬性結合剤の硬化に与える結晶化種の影響を試験するためにこの論文に記載の実験を反復しようとした。これらの試験の1つの条件と本願出願人が得た結果は下記の実施例1（比較）に収録した。結果は失望させるものであり、同じ条件の下に調製した、種の添加が、凝固に与える、影響はゼロであることが分かった。加えて、2日目と7日目の圧縮強度は、種のないコンクリートとの比較によって、コンクリートについては同じ程度であることが分かった。

第2の論文では (Silikattechnik, Dtsch., July 1959, No.7, 326-9,330, by

Schunack (H.))、既に硬化し、セメントの粒度に摩砕したセメントを添加すると、

純粋な混練物およびモルタルの固化、ならびに重量および軽量コンクリートの固化に影響を与えることが可能であると記載されている。2%の種（最適とされた値）を純粋セメント混練物に添加しても凝固開始時間を減らすことは不可能で、ただ凝固時間だけが無添加混練物と比較して25%短縮できる。モルタルに関しては、1、3、7、28日目に強度を測定した；3日目、2%の種を添加したモルタルの強度は無添加の対照群と比較して33%向上した。ポルトランドセメントを含むコンクリートについては、同じく2%の種を添加した場合、3日目の力学強度の利得は17%であった。さらに、この論文では、 CaCl_2 と珪酸ナトリウムの添加が、単独で、または種に加えて実施され、結論として、特に始めの数日間のコンクリートの圧縮強度を大幅に増加するためには、 CaCl_2 などの化学混合剤を添加した、結晶化種の使用が推奨されている。

混合の間の種の取り込みによる水硬性結合剤の凝固に関する失望させる結果は「セメント水和物の添加によるセメント混練物の強度に対する影響」と題する論文にも報告されている (by Tashiro, C. and Ikeda, K., "Review of the 23rd General Meeting, Tokyo, May 1969", published by "The Cement Association of Japan", in 1969, pages 136-141)。

この場合は、

- ・ポルトランドセメント混練物を20℃で28日間水和するか、180℃で4日間高压加熱し、ついで摩砕して得られた種；

- ・ CaO 、 SiO_2 と H_2O とから成り、高压高温のオートクレーブ内で得られた合成種；

に関わるものである。

その後、常温常圧条件の下で有効な結晶化種からのシリカ系水硬性結合剤の凝固および硬化の促進剤の調製に成功したという報告はない。

その研究の一環として、出願会社は常温常圧条件の下で、特に経済的な条件で、シリカ系水硬性結合剤の早期凝固および硬化に顕著な促進効果がある結晶化種

を含む新規薬剤を幸運にも発見した。

本発明はシリカ系水硬性結合剤の新規な凝固および硬化促進剤において、

a. 常温常圧条件の下で、水和によって、次いで水性シリカ系水硬性結合剤の懸濁

濁の摩砕によって得られ；

b. 懸濁粒子は薬剤が下記の試験に合格するほど細かい；

水100ml中に促進剤10グラム（乾燥重量）を含む、20℃の、沈殿標本内の水性懸濁は、2日後の沈殿物の高さが少なくとも初期高さの50%でなければならない；

c. 水性懸濁液の形である；

ことを特徴とする新規薬剤に関するものである。

本発明の薬剤の水性懸濁液内の固形分は一般的に重量で5%から75%の間である。本発明の薬剤の水性懸濁液は好適には、重量で5%から55%の固形含有物を有し、さらに好適には、7.5%から45%の間の、至適には重量で10%から35%の固形含有物を有する。

本発明の薬剤は、一般に開始物質によって、例えば、珪酸カルシウム水和物（ $\text{CaO}_{1.5} \text{SiO}_2 (\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ ）などの珪酸カルシウム水和物（以下CSHまたは $\text{CaO} \text{SiO}_2 \text{H}_2\text{O}$ と記す）の乾燥重量で35%以上から成る。薬剤の組成の残りは常温常圧条件で水和され、形成されるシリカ系結合剤の化合物、例えば、ポルトランド石、炭酸カルシウム、モノスルホアルミン酸カルシウムまたはエトリンジャイトに対応する。

シリカ系水硬性結合剤の早期凝固、硬化に関する本発明の薬剤の効果は水和した水硬性結合剤（本発明の特徴(a)）の湿式摩砕によるところが大きく、その結果、乾式摩砕（本発明の特徴(b)）によって得られるものよりはるかに細かく、多数の種が得られることによると思われる。最後に、薬剤を水性懸濁液内で使用する必要があるのは（本発明の特徴(c)）、乾燥すると微粒子が再度凝集し、促進剤の効果が喪失する恐れがあるからである。

本発明の凝固、硬化促進剤はさらに下記の有利な特徴の1つを備えることがで

きる：

- ・ 上述の試験(b)の使用条件の下で得られる沈殿の高さは少なくとも：
 - －2日後に初期高さの60%；
 - －好適には、2日後に初期高さの70%；
 - －さらに好適には、2日後に初期高さの80%。

本発明による凝固、硬化促進剤の正確な性質は枢要ではない。従って、本発明による促進剤は珪酸カルシウムが豊富な組成物あるいは珪酸カルシウムだけに基づく純粋生成物から選択した各種の源の水和から生じることができる。

しかしながら、本発明による促進剤の効果は、炭酸塩であるか否かを問わず、遊離消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量が、促進剤の重量の50%未満、さらに好適には、促進剤の重量の35%以下であるときにより高められる。

遊離消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は好適には、部分的に、あるいは完全に炭酸塩化によって除去される。

さらに好適には、消石灰の量を制限するために、反応性のシリカが本発明の促進剤に添加され、シリカの量は L S H が形成されるように調節される。反応性のシリカの添加は常温常圧の下に行われる。このようにして、促進剤内の C S H 含有量は有利に増加する。

本発明による促進剤は、例えば、人工ポルトランドセメント (A.P.C.) ; 研磨されたポルトランドクリンカー ; 1981年12月のNF規格P15-301によるコンパウンドポルトランドセメント (C.P.C.) ; または上記の原材料の混合物、などの広範な材料の水和から得ることができる。

C.P.C.は(混合剤を含む)コンパウンドポルトランドセメント (compound portland cement) を意味する。

しかしながら、人工ポルトランドセメント (A.P.C.) の水和によって得られた本発明による促進剤を用いることが望ましい、なぜならC.P.C. および他のシリカ系水硬性結合剤用の充填剤は C S H を生じないからである。

C.P.C.は(混合剤を含む)コンパウンドポルトランドセメントを意味する。

さらに好適には、本発明による促進剤は、促進剤製造条件の下での水和速度を理由として、H.P.R. A.P.C.などの、粒子が細かい、即ち4,000ブレーンを越える人工ポルトランドセメントの水和から生じるものが選択される。

H.P.R.は高性能強度を意味する。

本発明の促進剤は、もちろん、例えば、アルカリ金属塩またはアルカリ土金属元素、カルボン酸塩（蟻酸塩、酢酸塩またはプロピオン酸塩）またはトリエタノール

ールアミンなどの従来の凝固、硬化促進剤を始めとする添加剤を含有することも、組み合わせて使用することもできる。本発明の促進剤はさらに、例えば、高い固体含有率を得るための分散剤などの添加剤を含有することも、それとともに使用することもできる。

本発明の促進剤は有利には0.1から10%（含む）（シリカ系水硬性結合剤の全質量に対する乾燥促進剤の質量で表した）の比率で使用され、好適には、スプレークンクリートの場合は1%と10%（含む）の間で、他の用途分野で、は0.1%と5%（含む）の間で、また好適には、0.5%と2%（含む）の間で使用される。

本発明による促進剤は2つ以上の観点から有利である。なぜなら、

- ・グラウト、モルタルまたはコンクリートの中で、シリカ系水硬性結合剤の少なくとも0.1%が本発明の促進剤によって置換されるやいなや、環境温度でも、低温気象（例えば5℃）でも

- 凝固開始時間

- 凝固終了時間

- 凝固時間

の短縮が認められる。

- ・本発明による促進剤の添加は早期圧縮および曲げ強度に反映され、それらは促進剤の有無だけが異なる同等の組成のモルタルとコンクリートに現れるものよりも強い。例えば：

- 6時間20℃で検証されたモルタルの早期強度は、同一または異なるポルトランドセメントの水和から生じる本発明による促進剤による人工ポルトランドセメントの0.5から1%の置換については2倍になり、同一条件の下で人工ポルトラン

ドセメントの2%の置換については3倍になった。

ーコンクリートの早期強度は：

- ・同一または異なるポルトランドセメントの水和から生じる本発明による促進剤による人工ポルトランドセメントの2%の置換について、16時間から2日後に20℃では50%；

- ・同一または異なるポルトランドセメントの水和から生じる本発明による促進剤による人工ポルトランドセメントの2%の置換について、1から2日後に5℃では80%、向上した。

- ・本発明による促進剤には塩化物イオンは含まれていない。従って、 CaCl_2 とは異なり、金属強化物を備えた全ての強化コンクリートまたは型枠付きコンクリートに使用できる。

- ・本発明の促進剤の有効性は人工ポルトランドセメントに基づくモルタルに対して CaCl_2 のそれにほぼ等しい。

- ・加えて、本発明の促進剤は、それが添加されたシリカ系水硬性結合剤を含むグラウト、モルタルおよびコンクリートに対して濃密化効果も発揮する。

- ・経済的観点から、原材料が安価で、促進剤製造工程が単純であることは特に有利である。

本発明の促進剤の特性は特に迅速な型枠除去、低温気象でのコンクリート打ち、塗装、スプレーコンクリート、および構成要素の予備成形に利用することができる。

本発明の促進剤は単純に、また異なる方法で調製できる。

第1の方法によれば：

a) シリカ系水硬性結合剤は希釈懸濁液が水硬性結合剤に対する水の質量比 (W/C) で0.6と25の間、好適には、2と10の間になるような量の水によって5℃と90℃の間、好適には、20℃と60℃の間で水和される。

b) 得られた水和した無機粒子の懸濁は所望の粒度が得られるまで微小媒体摩砕器で摩砕する。もし(a)の過程が終わったときに、無水物が残ったときは、必要な回数だけ、(a)と(b)の過程を反復する必要がある。

第2の方法によれば、シリカ系水硬性結合剤の希釈懸濁液は、鋼玉球を含む堅い陶器の壺内で連続して攪拌される、前記懸濁液は：

- ・ 温度が10℃と90℃の間、好適には、20℃と60℃の間
- ・ 固体含有物は重量で40%を越えない
- ・ 好適には、回転速度は壺の壁に球を保持するのに必要な臨界回転速度の0.7から0.8倍
- ・ 好適には、懸濁液の量は球の上面と同じ高さ、である。

これは、もちろん、本発明による促進剤を得ることを可能にする摩砕ジャーま

たはボールミル内での調製法の1つにすぎない。

例として挙げた上述の2つの湿式摩砕法は、水性懸濁液内の本発明による促進剤の調製を可能にする。

ここで注意するのは、得られた促進剤の特性（粒度と水和の進行度）は：

- ・ 摩砕ジャーまたは微小媒体摩砕器内に投入した随意のアジュバント（adjuvants）の性質と量、
 - ・ W/C
 - ・ 攪拌時間、
 - ・ および摩砕条件、ジャーの充填、状況による球または微小媒体の大きさと量、および回転速度、
- によって変化するということである。

例えば、摩砕時間が長くなり、摩砕体が小さくなり、摩砕体の体積比に対する懸濁液の体積比が小さくなると、得られる促進剤粒子の粒度が低下する傾向があることが分かった。

下記の非限定的な例は、本発明を説明するものである。その前に凝固、硬化促進剤として用いられた各種の化合物の調製および評価条件を報告する。

A / 本発明による凝固、硬化促進剤の調製の推奨法

A 1. 実施例6から10および16から17の促進剤の調製に使用される摩砕ジャーまたはボールミル内の調製法を以下に説明する。

直径が20mmに等しいアルミナ球 3 kgと直径が40mmに等しいアルミナ球 1 kgを容

積8リットルのアルミナジャーに加える。次いでその中に1リットルの水道水を注ぐ。100 gのシリカ系水硬性結合剤を加える：このときセメントに対する水の質量比(W/C)は10になる。次にジャーを閉じる。次に毎分50から70回転で60時間回転する。この最後の過程が終了すると、水和した水硬性結合剤の希釈懸濁液が得られる。

A 2. 実施例12から14、19、20、27から29、31と32の促進剤の調製に使用される水和して、次いで得られた水和物を微小媒体摩砕器内で摩砕することから成る方法を以下に説明する。

水1,000kgとシリカ系水硬性結合剤200kgをプロペラ攪拌器を備えた容器内に注ぐ。水硬性結合剤は毎分500回転程度で4日間攪拌しながら周囲温度（およそ20℃）で水和する。次に懸濁液を、容器の容積が20リットルのNetzsch商標の微小媒体摩砕器内で、毎時100kgの流量で摩砕する。得られた懸濁液の水和は4日間継続し、水を補充する。最後に、同一条件で、2回目の摩砕を実施する。この過程が終了すると、水和した水硬性結合剤の希釈懸濁液が得られる。

B / 各種の実体の化合物の評価試験条件

B 1. 促進剤の特性化：

i) 促進剤の製造に使用された組成物の反応物質の組成を知ることを可能にする化学分析。

ii) 粒子の細かさの特性化：上述の試験(b)に対応する沈殿試験

iii) 80℃で一定重量で測定された固体含有量

B 2. 促進剤の有無による水硬性結合剤の凝固の測定。

凝固開始時間、凝固終了時間および凝固時間の測定は、作業が等しい粘稠度ではないが、0.35に等しい一定のW/C比で実施されたという相違をのぞいて、モルタルについてはNF規格P15-431に、対応する純粋混練物についてはEN規格196-3に規定された条件に従って差し込まれたビカー針の拒絶によって評価される。

B 3. 1987年のEN規格196-1に従った、圧縮強度および曲げ強度の測定による、凝固現象に続く硬化の測定。

実施例1 (比較)

論文” Annales de l’Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Publics, February 1956, No.98, pages 137 to 158, by Messrs Duriez and Lézy” に記載の作業条件で調製した結晶化種の使用。

最初に、セメント1kgあたり純水0.25kgを含む純粋な人工ポルトランドセメント（APC）混練物のいくつかのブロックを混合し、製造し、次いで18℃の湿った部屋に24時間保管し、次いで50℃の水中に6日間浸けておく。この処理の後、硬化した混練物は50℃±2℃に調節した換気オープン内で5日間乾燥させ、次いで20番の篩い（最大粒子サイズ75から80ミクロンに相当）にかけて何も残らなくなるまで摩砕した。「水和種」に用いられる、このようにして得られた水和セメント粉末をセメントに対して重量で2%の比率で添加した。ここで注意するのは、種の調製に使用されたセメントとモルタルの調製に使用されたものとは同じであることである。混合した後、このモルタルを下記のように測定した：

- ・ビカー（Vicat）形の針で検出される凝固
 - ・2、7および28日目の1/3モルタルの引張強度（T）と圧縮強度（C）；
- さらに、2、7および28日目のコンクリートを300Kで曲げ強度（F）と圧縮強度（C）試験にかけた。

これらの試験の結果を表Iにまとめた。表Iの記号の意味は次の通りである：

- b. : 凝固開始
- e. : 凝固終了
- C/W : 質量比（セメント／水）
- S. : 強度
- T. : 引張
- C. : 圧縮
- F. : 曲げ
- 300K : コンクリート1m³ 当たり300キログラムのセメントを意味する
- 1/3 : セメント1部と砂3部の質量で構成されたモルタル。

表 I
硬化率に対する水和種の影響

	C/W モルタル	C/W コンクリート	凝固	S. 1/3モルタル (バール)			S. 300Kのコンクリート (バール)		
				2日	7日	28日	2日	7日	28日
対 照 A P C	2.0	1.5	b. 4h30 e. 8h20	T. 21.2 C. 147	31.3 315	37.0 425	F. 10.7 C. 70	20.0 165	21.2 303
A P C + 2%種	2.0	1.5	b. 4h35 e. 8h	T. 20.5 C. 147	30.7 297	37.6 410	F. 10.7 C. 72	21.6 176	24.3 323

モルタルに関しては、凝固時間と2日目の初期強度に対する水和種の影響はほとんど現れていない。28日目でも、圧縮強度についても、曲げ強度についても、有意の向上は記録されていない。

この1956年の論文の方法に従って調製された、結晶種が添加された他の人工ポルトランドセメントについて実施された別の試験では同様の結論が得られた。

試験(b)は上述の方法（請求の範囲外の値）に従って乾式摩砕した水和セメント粉末で最近実施された。試験(b)、沈殿高さ：20%

実施例2（比較）

人工ポルトランドセメントの水和に対する消石灰の影響。

10gの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ （ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の質量）／（セメントの質量）＝1％）を1kgの人工ポルトランドセメントAPC（ル・テイク社のHPR APC）と350gの水を含む純粋混練物に添加する。人工ポルトランドセメントAPCの組成は（質量％で）下記の通りである：

C_3S （化学式 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ）	： 63%
C_2S （化学式 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ）	： 9%
C_3A （化学式 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ）	： 10%
C_4AF （化学式 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ ）	： 7%
CaCO_3	： 4%
CaSO_4	： 5%

得られた結果を下記の表IIに示す。

*HPRは高性能強度を意味する

	凝固開始時間	凝固終了時間	凝固時間
対照（促進剤または $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 無添加）	2時間25分	3時間55分	1時間30分
対照（10gの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加）	2時間25分	3時間25分	1時間

消石灰1％を添加しても凝固開始時間は短縮されないが、水硬性結合剤のための適切な水和物を添加するとこの時間を50％短縮することができる。消石灰では13％しか凝固終了時間は短縮されないが、水硬性結合剤のための適切な水和物を添加するとこの時間を57％短縮することができる。

実施例3から10

A/C = (促進剤質量) / (セメント質量) に応じた凝固開始時間、凝固終了時間と凝固時間の変化

本発明による促進剤H 1 を製造するために、実施例2に記載の人工ポルトランドセメントを使用した。

この人工ポルトランドセメントから前述の摩砕ジャー内での調製法（方法A 1）に従って水和されたセメントの希釈された水性懸濁液が調製された。

得られた懸濁液の物理化学特性は下記の通りである：

- ・ 固形含有量：13%
- ・ 沈殿（試験b）：89%

下記の成分を含む純粋混練物の20℃、湿度50%での凝固の測定：

- ・ 実施例2に記載の人工ポルトランドセメントAPC；
- ・ 水／セメント質量比が0.35に等しい量の水；
- ・ また、適切ならば、状況に応じて、CaCl₂または上述の促進剤H 1。

促進剤の種類、促進剤の内容、セメントの質量に対する乾燥促進剤の質量で表した（A/C）、および得られた結果を下記の表IIIにまとめた。

表III

実施例 番号	促進剤の種類	A/C (%)	凝固開始	凝固終了	凝固時間
3	促進剤のない 対照試験	0	3時間10分	4時間10分	1
4	CaCl ₂	1	1時間40分	1時間55分	15分
5	CaCl ₂	2	55分	1時間25分	30分
6	H 1	1	1時間10分	1時間40分	30分
7	H 1	2	1時間	1時間30分	30分
8	H 1	3	40分	1時間10分	30分
9	H 1	4	20分	50分	30分
10	H 1	5	27分	42分	15分

実施例11から14

A/C = (促進剤質量) / (セメント質量) に応じた標準化モルタルの凝固開始時間、凝固終了時間と凝固時間および力学強度の変化

下記の成分から20℃、湿度50%で、標準化モルタルを調製した：

- ・重量で25%のル・テイク社の人工ポルトランドセメント HPR APC；
- ・重量で75%の1987年5月の E N 規格196-1による標準化砂 CEN；
- ・水／セメント質量比が0.5に等しい量の水。

この場合、ル・テイク社からの HPR APC セメントで方法 A 2 に従って調製した促進剤 H 2 の水性懸濁液を促進剤として使用した。

・ HPR は高性能強度を意味する

CEN は欧州標準化委員会を意味する

得られた懸濁液の物理化学特性値は下記の通りである：

- ・ 固体含有率：16%
- ・ 沈殿（試験 b）：85%

得られた結果を下記の表 IV、V、IV にまとめた。

表 IV：凝固

実施例番号	A/C (%)	凝固開始	凝固終了	凝固時間
1 1	0	2時間40分	4時間55分	2時間15分
1 3	1	1時間55分	3時間10分	1時間15分
1 4	2	1時間10分	2時間40分	1時間30分

表 V：時間と A/C による圧縮強度 (MPa) の変化

実施例番号	A/C (%)	6 h	1 d	2 d	7 d	28 d
1 1	0	1.5	23.5	39.2	55	64.7
1 2	0.5	2.7	26.2	38.3	52.7	62.8
1 3	1	3.5	25.7	38.5	52.5	60.2
1 4	2	5.2	28.3	39.4	51.1	62.2

表VI：時間とA/Cによる曲げ強度（MPa）の変化

実施例番号	A/C (%)	6 h	1 d	2 d	7 d	28 d
1 1	0	0.5	5.9	7.6	9.1	9.9
1 2	0.5	0.9	6.1	7	8.4	9.3
1 3	1	1	5.9	7.1	8.6	9.1
1 4	2	1.4	5.8	7.5	8.4	9.1

実施例15から17低温気象、即ち5℃、湿度65%での促進剤の有効性

次の成分を含む純粋混練物を調製した：

- ・実施例2に記載のル・テイク社の人工ポルトランドセメントHPR APC；
- ・水／セメント質量比が0.35に等しい量の水；
- ・また、随意に、実施例3から10に示された促進剤H 1。

A/C（即ち促進剤質量／セメント質量）に応じた凝固開始時間、凝固終了時間と凝固時間の変化を下記の表VIIに示した。

* HPRは高性能強度を意味する。

表VII

実施例番号	A/C (%)	凝固開始	凝固終了	凝固時間
1 5	0	3時間10分	7時間40分	4時間30分
1 6	1	1時間40分	4時間10分	2時間30分
1 7	2	1時間10分	3時間40分	2時間30分

実施例18から25消石灰および2種類の無塩素促進剤と比較した本発明による促進剤の有効性

本発明による促進剤H 2を製造するために人工ポルトランドセメント（ル・テイク社のHPR APC）を使用した。

促進剤の種類と内容、および水／セメント（W/C）の質量比が0.35に等しい、ル・テイク社からのHPR APCセメントの純粋混練物の、20℃での凝固について得られた結果を下記の表VIIIに示した。

表VIII

実施例 番号	促進剤の種類	A/C (%)	凝固開始 時間	凝固終了 時間	凝固時間
18	促進剤のない 対照試験	0	2時間25分	3時間55分	1時間30分
19	H 2	0.7	1時間20分	1時間55分	35分
20	H 2	1	1時間10分	1時間40分	30分
21	C a (OH) ₂	1	2時間25分	3時間25分	1時間
22	A 1	0.5	1時間55分	2時間40分	45分
23	A 1	1	1時間55分	2時間55分	1時間
24	A 2	0.5	2時間20分	3時間10分	50分
25	A 2	1	2時間25分	3時間25分	1時間

* HPRは高性能強度を意味する。

表VIIIの1行目は純粋な添加のない混練物を意味する（実施例18）。

消石灰1%を添加しても（実施例21）凝固開始時間を短縮することはできないが、H₂剤を添加するとこの時間を50%短縮することができる（実施例20）。消石灰では10%しか凝固終了時間は短縮されないが、H₂を添加すると（実施例20）この時間を57%短縮することができる。

Chryso社からの市販品A 1 (Ceraxel 335) とA 2 (Ceraxel 500) は最適化された非塩素化促進剤である。これらは一般にセメント100kgあたり2リットルの割合で、即ち乾燥ベースで0.8% (固体含有率40%) 使用された。

ここで注意するのは、A 2は凝固開始には影響しないということである。A 1を添加すると、H 2（実施例20）の50%に比較して、凝固開始時間を21%短縮することが可能である。凝固終了時間はA 2で13から19%、A 1で26から32%、H 2では50%より多く低下する。

凝固の促進に関して、H₂Oの有効性がこのように明らかに示された。

実施例26から32

大量添加について、 $A/C [= (\text{促進剤質量} / \text{セメント質量})]$ に応じたモルタルの力学強度の変化

モルタルの成分；

- ・人工ポルトランドセメント； 質量で25%
- ・標準化砂； 質量で75%

・W/C=0.5の水、さらに適切ならば、凝固、硬化促進剤の添加。

使用したポルトランドセメントは次の通りである：

バル・ダゼルグ社のSWSR 55 APC、質量組成（％）は下記の通り：

C_3S （化学式 $3CaO \cdot SiO_2$ ）	： 56%
C_2S （化学式 $2CaO \cdot SiO_2$ ）	： 20%
C_3A （化学式 $3CaO \cdot Al_2O_3$ ）	： 2%
C_4AF （化学式 $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2Al_2O_3$ ）	： 14%
$CaCO_3$	： 1%
$CaSO_4$	： 3.5%

バル・ダゼルグ社のSWSR 55 APCセメントは実施例26から29に使用した。

ル・テイユ社からのHSC 55 APC、質量組成（％）は：

C_3S （化学式 $3CaO \cdot SiO_2$ ）	： 62%
C_2S （化学式 $2CaO \cdot SiO_2$ ）	： 21%
C_3A （化学式 $3CaO \cdot Al_2O_3$ ）	： 3%
C_4AF （化学式 $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2Al_2O_3$ ）	： 7%
$CaCO_3$	： 1%
$CaSO_4$	： 3.5%

ル・テイユ社からのHSC 55 APCセメントは実施例30から32に使用した。

実施例18から25に示した水和物H 2は、実施例27から29と31の促進剤に使用した。

上述の水和物H 2は、実施例24と25、実施例32の対象となった促進剤A 2と組み合わせて使用された。

モルタルの評価は次のように準備した4×4×16cmの標本で実施した：

ー水と促進剤を混合（手で攪拌し、次いでペリエミキサーで1分間低速LSで均質化する）；

ーセメント添加；

ーLSで30秒間混合；

ーLSで砂を添加、この作業は30秒継続；

—静止：1分間

—HS（高速）で1分間混合；

—通常1分間、振動テーブルの上に置く、ただし、促進剤のないモルタルは、漏れを防ぐために、時間を短くした。

曲げ強度 F と、圧縮強度 C の結果は表IXに示した、単位はMPaである。

表IX

実施例 番号	セメントの量に 対する H2促進剤の 乾燥重量%	バルク d.		2 h	4 h	6 h	24 h	28 d
26	0 %	2.29	F C	NRM	NRM	NRM	3.34 14.20	7.30 44.50
27	3 %	2.23	F C	NRM	0.26 0.92	0.64 3.13	3.36 15.10	6.64 41.70
28	6 %	2.24	F C	NRM	0.47 2.07	1.11 5.52	4.20 19.60	6.44 48.20
29	9 %	2.09	F C	NRM	0.56 3.16	1.10 6.21	3.75 19.10	5.63 38.40

NRMは型から除去できないことを意味する。

標本の見かけ密度を意味するバルク d. は $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ と計算される標本の体積に対する質量の商である。

表IXの分析から次のことが分かる：

- 添加剤のないモルタルは6時間以上経過しないと型から取り出せない；
- 見かけ密度は水和物の添加値が0から6%（含む）の間はほぼ一定である；
- 4と6hの短い時間について、強度は添加量に応じて増加している；
- 添加6%から、混合物はかなり「乾燥した」モルタルの外観を示し、実際の噴霧試験でも良い成績を示すと思われる。

結論として、これらの結果に関しては、至適添加は6から9%の間と思われる：密度は6%でも適正だが、4hの強度は9%添加よりもわずかによい。

セメントの種類の影響を見るために、バル・ダゼルグ社のSWSR 55 APCセメントよりも珪酸塩を多く含むル・テユ社からのHSC 55 APCセメントでいくつかの試験を実施した。結果は次の表Xにまとめた：

表 X

実施例 番号	セメントの量に 対する 乾燥重量% での添加	パ ル ド .		2 h	4 h	6 h	24 h
30	添加なし	2.27	F C	NRM	NRM	NRM	2.56 12.27
31	6% H2	2.20	F C	NRM	0.69 3.12	1.22 5.42	4.20 18.23
32	6% H2 + 1% A2	2.19	F C	NRM	0.94 4.25	0.84 7.03	4.98 19.20

ル・テイク社からのHSC 55 APCセメントの場合、力学強度はA 2の追加添加よりもよい。

実施例26から32

コンクリートの圧縮力学強度（値はMPa単位）に対する本発明の促進剤の有効性

実施例34と35に用いた促進剤は実施例18から25に定義した水和物H 2である。

コンクリートの組成は：

	実施例33	実施例34	実施例35
10 mm/20 mm ハラス (kg/m ³)	837	837	837
5 mm/10 mm ハラス (kg/m ³)	281	281	281
0/5 mm 砂 (kg/m ³)	808	808	808
実施例 2 に記載の 人工ポルトランドセメント (kg/m ³)	300	297	294
水 (l/m ³)	180	164.25	148.5
促進剤の量 (kg/m ³)	0	18.75 (即ち乾燥ベース で3kg (1%) + 水15.75 kg)	37.5 (即ち乾燥ベース で6kg (2%) + 水31.5 kg)

圧縮力学強度（値はMPa単位）の値は2つの使用された温度についての次の2つの表については組み合わされている：

T = 5℃	促進剤H 2 の量 (%)		
	対照	懸濁液中	
	実施例33	実施例34	実施例35
時間	0	1	2
16h	0	1.2	1.4
1d	2.1	3.3(+57%)	3.6(+71%)
2d	6	8.6(+43%)	10.8(+80%)
7d	18.9	22.8(+21%)	25.8(+37%)
28d	29.1	34.8(+20%)	36.8(+26%)

T = 20℃	促進剤H 2 の量 (%)		
	対照	懸濁液中	
	実施例33	実施例34	実施例35
時間	0	1	2
6h	型から取り出せない		1.1
8h	型から取り出せない		6.8
16h	8.8	12(+36%)	13.8(+57%)
1d	12.3	15.8(+28%)	19.4(+58%)
2d	19.4	24.1(+24%)	28.5(+47%)
7d	34.6	34.7 (-)	39(+13%)
28d	43.2	41.4(-4%)	44.7(+3%)

結論

—硬化促進作用は存在する。

—実施例34と35のコンクリートの初期強度は次のように向上した：

・ H 2 による人工ポルトランドセメントの2%置換では16時間から2日間の経過後20℃で50%；

・ H 2 による人工ポルトランドセメントの2%置換について1から2日間の経過後5℃で80%。

—標本はH 2 を添加したとき、型からより速やかに取り出せる。型から取り出

すのに1から2MPaの圧縮強度で十分なとき、H₂の2%添加で、6 h未満で型から取り出せるが、添加なしの場合は、8hから16h必要。

—28日目の強度は20℃で、添加の有無に関わらず同一である、または5℃では常に添加の方が高い。

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1995年7月25日

【補正内容】

・ CaO 、 SiO_2 と H_2O とから成り、高压高温のオートクレーブ内で得られた合成種：

に関わるものである。

その後、常温常圧条件の下で有効な結晶化種からのシリカ系水硬性結合剤の凝固および硬化の促進剤の調製に成功したという報告はない。

その研究の一環として、出願会社は常温常圧条件の下で、特に経済的な条件で、シリカ系水硬性結合剤の早期凝固および硬化に顕著な促進効果がある結晶化種を含む新規薬剤を幸運にも発見した。

本発明はシリカ系水硬性結合剤の新規な凝固および硬化促進剤において、

a. 常温常圧条件の下で、水和によって、次いで水性シリカ系水硬性結合剤の懸濁の摩砕によって得られ；

b. 懸濁粒子は薬剤が下記の試験に合格するほど細かい：

水100ml中に促進剤10グラム（乾燥重量）を含む、20℃の、沈殿標本内の水性懸濁は、2日後の沈殿物の高さが少なくとも初期高さの50%でなければならない；

c. 水性懸濁液の形である：

d. 水性懸濁液内の固形分は重量で5%から55%の間である：

ことを特徴とする新規薬剤に関するものである。

本発明の薬剤の水性懸濁液は好適には、重量で7.5%から45%の固形含有物を有し、さらに好適には、重量で10%から35%の間の固形含有物を有する。

本発明の薬剤は、一般に開始物質によって、例えば、珪酸カルシウム水和物(CaO)_{1.5} SiO_2 (H_2O)_{1.5} などの珪酸カルシウム水和物（以下C S Hまたは CaO SiO_2 H_2O と記す）の乾燥重量で35%以上から成る。薬剤の組成の残りは常温常圧条件で水和され、形成されるシリカ系結合剤の化合物、例えば、ポルトランド石、炭酸カルシウム、モノスルホアルミン酸カルシウムまたはエトリンジャイトに対応する。

シリカ系水硬性結合剤の早期凝固、硬化に関する本発明の薬剤の効果は水和した水硬性結合剤（本発明の特徴(a)）の湿式摩砕によるところが大きく、その結果、乾式摩砕（本発明の特徴(b)）によって得られるものよりはるかに細かく、多数の

種が得られることによると思われる。最後に、薬剤を水性懸濁液内で使用する必要があるのは（本発明の特徴(c)）、乾燥すると微粒子が再度凝集し、促進剤の効果が喪失する恐れがあるからである。

本発明の凝固、硬化促進剤はさらに下記の有利な特徴の1つを備えることができる：

補正後の請求の範囲

1. シリカ系水硬性結合剤の凝固および硬化促進剤において、
 - a. 常温常圧条件の下で、水和によって、次いで水性シリカ系水硬性結合剤の懸濁の摩砕によって得られ；
 - b. 懸濁粒子は薬剤が下記の試験に合格するほど細かい：

水100ml中に促進剤10グラム（乾燥重量）を含む、20℃の、沈殿標本内の水性懸濁は、2日後の沈殿物の高さが少なくとも初期高さの50%でなければならない；
 - c. 水性懸濁液の形である；
 - d. 水性懸濁液の固体含有率が重量で5%と55%の間である；ことを特徴とする促進剤。
2. 請求項1に記載の薬剤において、薬剤の水性懸濁液が重量で7.5%から45%の固体含有率を有することを特徴とする薬剤。
3. 請求項2に記載の薬剤において、薬剤の水性懸濁液が重量で10%から35%の固体含有率を有することを特徴とする薬剤。
4. 前記請求項のいずれか一つに記載の薬剤において、上述の試験（b）の使用条件の下で得られる沈殿の高さが2日後に少なくとも初期高さの60%であることを特徴とする薬剤。

5. 請求項4に記載の薬剤において、沈殿の高さが2日後に少なくとも初期高さの70%であることを特徴とする薬剤。

6. 請求項5に記載の薬剤において、沈殿の高さが2日後に少なくとも初期高さの80%であることを特徴とする薬剤。

7. 前記請求項のいずれか一つに記載の薬剤において、人工ポルトランドセメントから得られることを特徴とする薬剤。

8. 前記請求項のいずれか一つに記載の薬剤において、より多くの珪酸カルシウム水和物を形成する目的で薬剤に反応性シリカが添加されることを特徴とする薬剤。

9. 前記請求項のいずれか一つに記載の薬剤において、遊離消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が部分的に、または完全に炭酸化によって除去されていることを特徴とする薬剤。

10. 前記請求項のいずれか一つに記載の薬剤において、アルカリ金属塩またはアルカリ土金属元素、カルボン酸塩（蟻酸塩、酢酸塩またはプロピオン酸塩）またはトリエタノールアミンなどの従来の凝固、硬化促進剤をはじめとする添加剤を含有することを特徴とする薬剤。

11. 前記請求項のいずれか一つに記載の薬剤において、アルカリ金属塩またはアルカリ土金属元素、カルボン酸塩（蟻酸塩、酢酸塩またはプロピオン酸塩）またはトリエタノールアミンなどの従来の凝固、硬化促進剤をはじめとする添加剤とともに使用されることを特徴とする薬剤。

12. 前記請求項のいずれか一つに記載の薬剤において、高い固体含有率を得るために分散剤などの添加剤を含有することを特徴とする薬剤。

13. 前記請求項のいずれか一つに記載の薬剤において、分散剤などの添加剤とともに使用されることを特徴とする薬剤。

14. 凝固と硬化が請求項1から13のいずれか一つによる薬剤によって促進されている、シリカ系水硬性結合剤を含有するグラウト、モルタルおよびコンクリート。

15. 請求項14に記載のグラウトモルタルおよびコンクリートにおいて、凝固、硬化促進剤（シリカ系水硬性結合剤の全質量に対する乾燥薬剤の質量で表した）を0.1から10%（含む）含有することを特徴とするグラウト、モルタルおよびコンクリート。

16. 請求項1から13のいずれか一つに記載の薬剤のスプレーコンクリートへの使用。

17. 請求項16に記載の使用において、薬剤がシリカ系水硬性結合剤の全質量に対する乾燥薬剤の質量で表されたとき、1から10%（含む）の比率で使用されることを特徴とする使用。

18. 請求項1から13のいずれか一つに記載の薬剤の迅速な型枠除去への使用

19. 請求項1から13のいずれか一つに記載の薬剤の低温気象コンクリート打ちへの使用。

20. 請求項1から13のいずれか一つに記載の薬剤のコーティングへの使用。

21. 請求項1から13のいずれか一つに記載の薬剤の構成部品の予備成形への使用。

22. 請求項18から21に記載の使用において、薬剤がシリカ系水硬性結合剤の質量に対する乾燥薬剤の質量で表されたとき、0.1から5%（含む）の比率で使用されることを特徴とする使用。

23. 請求項22に記載の使用において、薬剤が0.5%から2%（含む）の比率で使用されることを特徴とする使用。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 94/00744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C04B22/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,1 276 696 (M.J.DURIEZ ET AL) 24 November 1961 see page 2, left column, paragraph 3 - right column, last paragraph ---	1,12,13, 16,17, 24,25
A	FR,A,1 213 645 (M.J.DURIEZ ET AL) 1 April 1960 see page 3, left column, paragraph 2 - page 4, left column, last paragraph ---	1,12,13, 24,25
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 95, no. 18, 2 November 1981, Columbus, Ohio, US; abstract no. 155434e, see abstract & JP,A,56 063 851 (SHIN GIJUTSU KIGYO K.K.) 30 May 1981 ---	1
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October 1994

Date of mailing of the international search report

03.11.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Postbox 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Theodoridou, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 94/00744

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 87, no. 24, 12 December 1977, Columbus, Ohio, US; abstract no. 188509w, see abstract & JP,A,52 004 572 (ONODA CEMENT CO, LTD) 4 February 1977 ---	1
A	DATABASE WPI Week 8125, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 81-457580 & SU,A,771 042 (MOSCOW MENDELEEV CHEM. IN.) 16 October 1980 see abstract -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 94/00744

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-1276696		NONE	
FR-A-1213645		NONE	
JP-A-56063851	30-05-81	JP-C- 1463638 JP-B- 62040312	28-10-88 27-08-87
JP-A-52004572	13-01-77	NONE	

フロントページの続き

(72)発明者 ラトラス, ブリュノ
フランス共和国, エフ-38090 ヴィルフ
オンテーヌ, アレ デ ソル, 17